

400978

REF: 152.C./ESPAGNE/FF/AG.

Int. Cl. C09B, C09D, D06P

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25 Boulevard de l' Amiral Bruix, PARIS

16^e, FRANCIA.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE

PIGMENTO DE FTALOCIANINA DE COBRE.

Prioridad: Patente francesa n.º 74 10056 del 25.3.74

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de pre-
paración de pigmentos de ftalocianina, estables a la cristaliza-
ción así como a los pigmentos obtenidos de acuerdo con este
procedimiento.

5 Se sabe que la molienda en seco es frecuentemente
utilizada en el acondicionamiento de las ftalocianinas. Se
puede moler en presencia de un substrato mineral utilizado
como agente de molienda y eliminar a continuación este subs-
trato. Este es habitualmente una sal soluble en agua como
10 cloruro sódico, sulfato sódico o sulfato de aluminio, emplea-
do corrientemente a razón de varias partes de substrato por
cada parte de ftalocianina a moler.

 Igualmente se sabe que las ftalocianinas en forma
pigmentaria pueden, cuando se encuentran en un medio disol-
15 vente orgánico, experimentar con el tiempo modificaciones im-
portantes de su fuerza colorante y de su tonalidad, así como
un fenómeno de floculación.

 Se han propuesto diversos medios para evitar esta evo-
lución muy molesta en la práctica.

20 Con este fin se han ensayado ftalocianinas sinteti-
zadas a partir de ftalodinitrilo según la patente estadouni-
dense nº 3.051.721, presentada el 13 de Enero de 1959 y la
patente francesa 1.271.406, presentada el 19 de Octubre de
1960.

25 Con la misma perspectiva se han sintetizado igualmen-
te ftalocianinas débilmente halogenadas de acuerdo con la pa-
tente estadounidense 3.024.247 presentada el 26 de Mayo de
1958, las solicitudes de patentes alemanas 1.200.981, presen-
tada el 27 de Abril de 1961 y 1.419.915, presentada el 31 de
30 Octubre de 1961 y la patente francesa 1.218.935, presentada

1 el 17 de Marzo de 1959.

Estos medios tienen el inconveniente de no ofrecer
solución para la estabilización de las ftalocianinas sinte-
tizadas por otras vías que las propuestas y, además, no siem-
5 pre presentan una eficacia satisfactoria.

También se ha recurrido, con la misma intención, a
la incorporación a la ftalocianina a estabilizar de compues-
tos estabilizantes derivados de la ftalocianina, como se ob-
serva en las patentes francesas 2.114.243, 2.114,244 y
10 2.114.245, presentadas el 20 de Noviembre de 1970, así como
sus primeras adiciones 73/18.490, 73/18.491 y 73/18.492,
presentadas el 22 de Mayo de 1973, las patentes francesas
1.412.828, presentada el 28 de Octubre de 1964 y 1.332.175,
presentada el 20 de Junio de 1962; la solicitud de patente
15 japonesa 69/17.026, presentada el 23 de Octubre de 1964 y la
solicitud de patente alemana 1.187.219, presentada el 16 de
Febrero de 1961.

Estas técnicas, en especial las de las patentes fran-
cesas 2.114.243, 2.114.244 y 2.114.245 y sus primeras adicio-
20 nes, conducen a una mejora apreciable de la estabilidad fren-
te a los disolventes, las ftalocianinas de cobre tratadas se-
gún estas últimas patentes no dan lugar a ninguna modifica-
ción de su forma cristalográfica ni de su tonalidad ni a
aumentos sensibles del tamaño de sus cristales. Por el con-
25 trario, su cristalinidad, su fuerza colorante y la viscosidad
de las preparaciones pigmentarias a base de disolventes or-
gánicos realizadas mediante estos pigmentos, continúan expe-
rimentando variaciones apreciables con el tiempo a pesar de
estos tratamientos.

30 Esta invención tiene por objeto remediar estos incon-

1 venientes.

5 Tiene por objeto principal obtener pigmentos de ftalocianina en forma tanto de pasta en medio disolvente como de polvo, que no solamente mantienen con el tiempo su forma cristalográfica, su tonalidad y las dimensiones de sus cristales, sino que además presentan, con respecto al estado de la técnica, el progreso importante de conservar prácticamente con el tiempo su cristalinidad, su rendimiento colorístico y la viscosidad de las preparaciones pigmentarias a base de disolventes orgánicos realizadas mediante estos pigmentos. En particular, la gran constancia de la cristalinidad en función del tiempo y en un medio disolvente es un resultado característico que puede ser obtenido gracias a la invención.

15 Otras ventajas de la invención serán expuestas en lo que sigue.

20 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de pigmentos de ftalocianina de cobre, estable a la cristalización, por molienda de una ftalocianina de cobre bruta y adición de un compuesto estabilizante derivado de la ftalocianina, procedimiento caracterizado porque la ftalocianina que sale de la operación de molienda es tratada con un disolvente cristalizante en presencia del compuesto estabilizante. De preferencia, la molienda se realiza en seco.

25 En el sentido de la invención, se define como disolvente cristalizante cualquier disolvente capaz de provocar modificaciones profundas en la ftalocianina de cobre de forma pigmentaria, exenta de ftalocianina preparada a partir de dinitrilo ftálico, exenta de cloro y exenta de compuesto estabilizante, cuando este disolvente a la temperatura de ebullición recubre e impregna el pigmento durante 2 horas. Estas mo-

30

1 dificaciones profundas comprenden, en particular, una trans-
formación de la mayor parte o de la totalidad del pigmento en
un pigmento de forma β y un aumento importante de la cristali-
5 nidad y son ilustradas por las figuras 1 y 2 (representadas
en la plancha I). Estas figuras representan, respectivamente,
el diagrama de rayos X del polvo de dicha ftalocianina de co-
bre de forma α antes y después de la inmersión en xileno. Se
ha seleccionado el xileno a título representativo de un di-
solvente cristalizante. Estas figuras llevan un abscisas
10 el ángulo " 2θ " y en ordenadas la intensidad relativa de la
radiación X difractada.

 En la figura 1, la situación de los picos es caracte-
rística de la forma α y la altura moderada de los picos mues-
tra una cristalinidad relativamente pequeña.

15 La figura 2 presenta un aspecto muy diferente; en
efecto, la situación de los picos allí es característica de
la forma β y su altura es mucho mayor y su finura y su resolu-
ción (su separación) muestran un estado de cristalinidad ne-
tamente más marcado.

20 Cuando se plantea la cuestión de saber si un disol-
vente es o no un disolvente cristalizante de acuerdo con la
invención, la definición y el criterio dados en lo que ante-
cede permiten fácilmente responder a ello.

25 A título de ejemplos no limitativos, los disolventes
siguientes son disolventes cristalizantes: benceno, tolueno,
xileno, clorobenceno, nitrobenceno, anilina, piridina, dime-
tilformamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, hexametil-
fosforotriamida, morfolina, tricoloroetileno, acetato de bu-
tilo, una mezcla de estos disolventes entre sí, una solución
30 acuosa o una emulsión acuosa de estos disolventes, o una

1 mezcla de uno o varios de estos disolventes no cristalizan-
tes.

5 Las soluciones o emulsiones acuosas contienen en ge-
neral por lo menos un 40 % y preferiblemente por lo menos un
60 % de disolvente (composición variable según el disolvente).
Como ejemplo de disolvente no cristalizante, podemos citar
el etanol, la acetona, los hidrocarburos alifáticos y el agua.

10 Cuando ha acabado el tratamiento según este nuevo pro-
cedimiento, se puede eliminar parte o la totalidad del disol-
vente cristalizante de la suspensión obtenida a la salida de
dicho tratamiento por cualquier medio al alcance del experto
en la técnica. Así, se puede obtener una pasta del pigmento
en el medio disolvente, separando la mayor parte del disolven-
te, por ejemplo por filtración. Es posible utilizar esta pasta
15 tal como se obtiene en una aplicación. También se puede
desplazar el disolvente (que ha servido para el tratamiento)
con otro disolvente conveniente para otra aplicación o tam-
bién secar el pigmento.

20 La concentración en ftalocianina molida puede ser del
5 al 50 % y más especialmente del 10 al 40 % del peso del di-
solvente cristalizante.

25 Según la invención, se toma como ftalocianina bruta
la ftalocianina de cobre bajo una de las formas cristalográ-
ficas α , β , γ o ϵ (la forma ϵ es también denominada algunas
veces forma δ , X o R), o una mezcla de estas formas.

30 La ftalocianina bruta sometida al nuevo tratamiento
puede ser una ftalocianina débilmente halogenada o sinteti-
zada a partir del dinitrilo ftálico. Sin embargo, la inven-
ción se aplica con ventaja a las ftalocianinas preparadas por
otras vías, por ejemplo a partir de anhídrido ftálico.

1 Según el procedimiento de la invención, se obtienen
pigmentos de tonalidades comprendidas entre el azul verdoso
y el azul rojizo, según la naturaleza y la forma cristalográ-
fica de la ftalocianina bruta de partida y según el disolven-
5 te empleado.

 Se obtiene más especialmente un pigmento de forma β
cuando se parte de ftalocianina bruta directamente salida de
la síntesis y un pigmento de tonalidad azul rojizo (de forma
mixta 80 % α y 20 % ϵ , por ejemplo), cuando se parte de
10. ftalocianina bruta de estructura α que se puede obtener por
vía ácida.

 Como componente estabilizante se puede seleccionar
uno de los compuestos definidos en las patentes francesas
2.114.243, 2.114.244 y 2.114.245 ya mencionadas.

15 El compuesto estabilizante puede ser introducido du-
rante la molienda en seco o preferiblemente después.

 La concentración en compuesto estabilizante es de
1 a 25 % y preferiblemente de 2 a 20 % del peso de la ftalo-
cianina a estabilizar.

20 La temperatura del tratamiento con el disolvente
cristalizante está comprendida entre la temperatura ambiente
y la temperatura de ebullición del disolvente. Con mucha
frecuencia es por lo menos igual a 80°C.

25 La duración de este tratamiento varía generalmente
entre algunos minutos - 15 minutos, por ejemplo - y una de-
cena de horas y más especialmente entre media y 4 horas.

30 La molienda en seco del nuevo procedimiento permite
obtener una ftalocianina con el tamaño particular requerido
para las aplicaciones pigmentarias, pero que no presenta
necesariamente carácter pigmentario, el cual depende no sola-

1 mente del tamaño particular sino también de la cristalinidad, de la forma y del grado de agregación de las partículas.

5 El momento en que la molienda en seco es interrumpida puede ser determinado por ensayos que permiten verificar la fuerza colorante obtenida según el procedimiento de la invención en un tipo de aplicación bien definido, por ejemplo en pintura-emulsión.

10 El espectro de difracción de rayos X de las muestras molidas permite también seguir la evolución de las propiedades del producto bajo el efecto de la molienda. Los dos métodos pueden ser ventajosamente asociados.

15 Según la invención, es posible efectuar la molienda en seco de la ftalocianina bruta en presencia de un substrato mineral.

20 Pero, mientras que según la técnica anterior esta molienda se proseguía generalmente hasta la obtención de propiedades pigmentarias caracterizadas, es favorable de acuerdo con el nuevo procedimiento interrumpir la molienda desde que aparece un carácter débilmente pigmentario. Así se puede reducir sensiblemente la duración de molienda.

Sin embargo, según una modalidad preferida de la invención, la molienda en seco de la ftalocianina bruta se efectúa sin substrato mineral.

25 La molienda sin substrato mineral presenta la ventaja de aumentar muy intensamente la capacidad de producción de la instalación de molienda, además de que se evita la operación de eliminación del substrato. Esta molienda puede durar, por ejemplo, de 50 a 70 horas.

30 A la salida de esta molienda se obtiene una ftalocianina de carácter no pigmentario (o débilmente pigmentario).

1 De acuerdo con el nuevo procedimiento, la fuerza
colorante no se desarrolla por la operación de triturado
sino que se desarrolla prácticamente sola después de la mo-
lienda mediante tratamiento con el disolvente cristalizante
5 en presencia del producto estabilizante.

Un "carácter débilmente pigmentado" se refiere a
pigmentos que muestran una fuerza colorante inferior a la
fuerza requerida para la aplicación considerada (por ejem-
plo la aplicación en pintura-emulsión).

10 Como los disolventes eran conocidos por degradar
el carácter pigmentario de las ftalocianinas, no podía pre-
verse que, según el nuevo procedimiento, una ftalocianina
no pigmentaria o débilmente pigmentaria, puesta en presencia
de un disolvente, adquiriera precisamente este carácter pigmen-
15 tario.

Este sorprendente resultado se obtiene por la pue-
ta en presencia simultánea de la ftalocianina a tratar, del
disolvente cristalizante y del compuesto estabilizante. Si
en esta mezcla se hubiera omitido el disolvente cristalizen-
20 te o el compuesto estabilizante, el producto final habría
sido inutilizable.

La constancia en el tiempo de las propiedades
del pigmento obtenido según la invención, tanto en fuerza
colorante como en tonalidad y las propiedades reológicas ob-
25 tenidas en la aplicación, presenta desde el punto de vista
práctico una gran importancia.

La invención también permite comunicar a las fta-
locianinas pigmentarias una tonalidad azul rojiza o de forma
30 β , una velocidad de dispersión aumentada en los medios or-
gánicos y una fuerza colorante mayor.

1 La invención tiene igualmente por objeto las com-
posiciones pigmentarias obtenidas por el nuevo procedimiento,
así como la aplicación de estas composiciones a la colora-
ción de pinturas, tintas, lacas, materias plásticas, fibras
5 artificiales o sintéticas o en la impresión textil.

 En la presente descripción, las partes se dan en
peso.

 Los ejemplo no limitativos que siguen permiten
ilustrar la invención y subrayar los progresos que aporta al
10 estado de la técnica.

EJEMPLO 1

 En un molino de barras, se muelen en secos, duran-
te 60 horas y sin substrato mineral, 96 partes de ftalociani-
na de forma α (obtenida por cristalización en ácido sulfúri-
15 co). La ftalocianina así obtenida no es pigmentaria.

 En 1000 partes de piridina se introducen 4 partes
de estabilizante obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 de la
patente francesa 2.114.243 y después 96 partes de la ftalo-
cianina molida obtenida anteriormente. Se lleva la mezcla a
20 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora con
agitación. Se diluye la mezcla con 1000 partes de agua a
60°C, se filtra, se lava con agua para eliminar la piridina
y se seca el producto. Igualmente se puede arrastrar la piridi-
na a vapor. Se obtiene un pigmento de ftalocianina que con-
25 tiene alrededor del 80 % de forma α y 20 % de ϵ , de una bella
tonalidad azul rojiza, de excelente rendimiento y estable a
la cristalización. Este producto es adecuado para cualquier
aplicación pigmentaria.

 Las figura 3 y 4 (representadas en la plancha II)
30 se refiere a la mezcla de ftalocianina de cobre pigmentaria

1 de forma α y un 3 % del compuesto estabilizante del Ejemplo
2 de la patente francesa 2.114.243. Estas figuras represen-
tan respectivamente el diagrama de rayos X del polvo de
esta mezcla antes y después de la inmersión de 2 horas en
5 xileno a ebullición.

Las figura 5 y 6 (representadas en la plancha II)
representan respectivamente el diagrama de rayos X del polvo
del pigmento de este ejemplo, antes y después de inmersión
durante 2 horas en xileno a ebullición.

10 La comparación entre las figuras 3 y 4 muestra que
el pigmento obtenido según la patente anterior presenta bue-
na estabilidad a los disolventes, y se mantiene la forma cris-
talográfica. Por el contrario, aparece una gran variación de
la cristalinidad.

15 Según las figuras 5 y 6, el pigmento según la in-
vención pone en evidencia una estabilidad a los disolventes
mejorada con respecto a la de la patente antes citada. No
solamente la forma cristalográfica se conserva sino que ade-
más la cristalinidad permanece prácticamente inalterada.

20 Las variaciones de fuerza colorante y de tonalidad
ocasionadas por el tratamiento con xileno a ebullición son
las siguientes:

25 Si se somete a este tratamiento durante 2 minutos
una ftalocianina pigmentaria no estabilizada de forma α , se
comprueba una disminución de la fuerza colorante del 200 %
y se recoge un producto más verde.

30 Si se hace sufrir este tratamiemb durante 2 horas
a la muestra de ftalocianina pigmentaria no estabilizada de
forma α y de compuesto estabilizante según el Ejemplo 2 de
la patente francesa 2.114.243, se observa un aumento del 10 %

1 de la fuerza colorante y el producto se vuelve más rojizo.

5 Si se efectúa este mismo tratamiento durante 2 horas con el pigmento obtenido según este ejemplo, se comprueba que tanto la fuerza colorante como la tonalidad permanecen perfectamente inalteradas. Estas comprobaciones de fuerza colorante y de tonalidad han sido realizadas en pintura-emulsión vinílica.

10 Después de almacenamiento prolongado del pigmento en un medio disolvente en una tinta o una pintura, a la temperatura ambiente, se observan variaciones del mismo orden, pudiendo durar este almacenamiento, según las aplicaciones desde, por ejemplo, algunas semanas a algunos meses.

15 La velocidad de dispersión de los pigmentos en forma de polvo es mejorada, con respecto a la del pigmento industrial correspondiente de la técnica anterior, en las aplicaciones relativas a la coloración de materias plásticas tintas o pinturas. El pigmento industrial correspondiente es el que sirve de producto-tipo en la aplicación considerada.

20 La fuerza colorante en tinta nitrocelulósica es superior en un 20 % a la del pigmento industrial correspondiente obtenido según la técnica anterior y la fuerza colorante en pintura es superior en un 10 %.

EJEMPLO 2

25 En 400 partes de tolueno se introducen 4 partes del estabilizante obtenido según el Ejemplo 2 de la patente francesa 2.114.243 y después 96 partes de ftalocianina molida no pigmentaria obtenida según el Ejemplo 1. Se lleva la mezcla a 100°C y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora con agitación. Después de filtrar, se obtiene una pasta toluénica de pigmento de ftalocianina de tonalidad azul rojiza

30

1 (que comprende alrededor del 60 % de forma α y 40 % de forma ξ), de alto rendimiento y estable a la cristalización. Este producto es adecuado para tintas de grabado y pinturas con disolvente.

5 La velocidad de dispersión del pigmento obtenido según este ejemplo en forma de pasta es netamente superior a la del pigmento industrial correspondiente anterior.

EJEMPLO 3

10 En 300 partes de tricloroetileno se introducen 4 partes del estabilizante obtenido según el Ejemplo 2 de la patente francesa 2.114.243 y después 96 partes de ftalocianina molida no pigmentaria obtenida según el Ejemplo 1. Se lleva la mezcla a ebullición y se mantiene durante 2 horas a la temperatura de ebullición, con agitación. Se introducen 15 600 partes de white-spirit (conteniendo menos de 5 % de aromáticos). Se destila el tricloroetileno, y, después de filtrar, se obtiene una pasta de pigmento de ftalocianina de tonalidad azul rojiza (que comprende 80 % de forma α y 20 % de forma ξ) en medio de white-spirit, de alto rendimiento 20 y estable a la cristalización. Este producto es adecuado como pintura con disolvente.

25 La velocidad de dispersión del pigmento obtenido según este ejemplo bajo forma de pasta es netamente superior a la del pigmento industrial correspondiente anterior.

EJEMPLO 4

30 En un molino de barras, se muele en seco durante 60 horas y sin substrato mineral, 96 partes de ftalocianina de cobre de forma ξ no pigmentaria. Así se obtiene una ftalocianina molida de forma α no pigmentaria.

En 500 partes de piridina se introducen 4 partes

1 del estabilizante obtenido según el Ejemplo 2 de la patente
francesa 2.114.243 y después 96 partes de la ftalocianina
molida obtenida anteriormente,. Se lleva la mezcla a 100°C
y se mantiene 2 horas a esta temperatura con agitación. En-
5 tonces se elimina la piridina por arrastre con vapor y se
seca el producto. Se obtiene un pigmento de ftalocianina de
forma α estable a la cristalización.

EJEMPLO 5

10 En un molino de barras, se muele en seco durante
15 horas, 96 partes de ftalocianina bruta de forma α (obte-
nida por vía ácida) en presencia de 300 partes de substrato
mineral (NaCl). La ftalocianina molida así obtenida, después
de eliminar el substrato mineral, solo presenta un débil ren-
dimiento pigmentario. Pero, después de tratamiento con 1000
15 partes de piridina en presencia de 4 partes del estabilizan-
te obtenido en el Ejemplo 2 de la patente francesa 2.114.243,
a 80°C, durante 1 hora con agitación y después de diluir con
agua y lavar para eliminar la piridina y el substrato mine-
ral, se obtiene un pigmento de tonalidad azul rojiza de muy
20 buen rendimiento pigmentario y estable a la cristalización.

25 Según una variante, en un primer tiempo se elimi-
na el substrato mineral de la mezcla "ftalocianina molida
más substrato mineral" y después se trata la ftalocianina
molida, exenta de substrato mineral, bajo forma de pasta
acuosa o de polvo, con las mismas cantidades de piridina y
de estabilizante,. Este pigmento es adecuado para cualquier
aplicación pigmentaria.

EJEMPLO 6

30 Se muele en seco la ftalocianina de cobre bruta
de forma β en un molino de bolas, durante 56 horas, sin subs-

1 trato mineral. La ftalocianina molida así obtenida tiene
una forma cristalográfica mixta (75 % α + 25 % β) y no tiene
poder pigmentario.

5 En 1000 partes de piridina, se introducen 4 par-
tes del estabilizante obtenido según el Ejemplo 2 de la pa-
tente francesa 2.114.243 y después 96 partes de ftalocianina
molida obtenida anteriormente. Se lleva la mezcla a 80°C y
se mantiene a esta temperatura durante 1 hora, con agitación
10 . Se diluye la mezcla con 1000 partes de agua caliente a
60°C, se filtra, se lava con agua para eliminar la piridina
y se seca el producto. Igualmente se puede arrastra la pi-
ridina al vapor. Se obtiene un pigmento de ftalocianina to-
talmente en forma β (tonalidad azul verdosa) de alto rendi-
miento, estable a la cristalización. Este producto es adecua-
15 do para cualquier aplicación pigmentaria.

La figura 7 (representada en la plancha III) mues-
tra las variaciones de viscosidad de dos tintas I y II du-
rante los ensayos de envejecimiento acelerado (almacenamien-
to a 50°C). En esta figura, las abscisas expresan la dura-
20 ción de almacenamiento en días y las ordenadas la viscosi-
dad en centipoises.

La parte no pigmentaria de las dos tintas tiene
la siguiente composición:

25	nitrocelulosa	15 %
	etanol	26 %
	acetato de etilo	26 %
	metiletilcetona	26 %
	ftalato de dibutilo	7 %

30 La tinta I es una tinta al 10 % de pigmento de
ftalocianina de cobre de forma β , obtenida según este ejem-

1 plo. La molienda se efectúa durante 45 minutos en un molino de bolas.

5 La tinta II es una tinta al 10 % de pigmento de ftalocianina de cobre industrial de forma β (este pigmento contiene 6 % de un derivado obtenido según el Ejemplo 2 de la patente francesa 2.114.243) y la molienda duró 45 minutos en un molino de bolas.

10 Las medidas se efectuaron en el viscosímetro Brookfield a 100 revoluciones por minuto (con el "móvil nº 3") a 20°C.

15 Entre las propiedades reológicas, la viscosidad es, en el caso de las tintas, una de las más importantes. A cada técnica de impresión corresponde un tipo de tinta que presenta una cierta viscosidad y es importante que las propiedades reológicas de una tinta, y en particular la viscosidad, varien lo menos posible durante su almacenamiento. Desde este punto de vista, la tinta I presenta una estabilidad netamente superior a la de la tinta II.

20 La velocidad de dispersión del pigmento de este ejemplo en forma de polvo se encuentra mejorada, con respecto a la del pigmento industrial correspondiente anterior, en las aplicaciones destinadas a la coloración de materias plásticas, de tintas o de pinturas.

25 La fuerza colorante del pigmento obtenido según este ejemplo en tinta nitrocelulósica es un 10 % superior a la del pigmento industrial correspondiente anterior.

EJEMPLO 7

30 En 400 partes de tolueno se introducen 4 partes del estabilizante obtenido según el Ejemplo 2 de la patente francesa 2.114.243 y después 96 partes de ftalocianina molida de

1 forma mixta (75 % α + 25 % β) obtenida según el Ejemplo 6.
Se lleva la mezcla a 100°C y se mantiene a esta temperatura
durante 1 hora, con agitación. Después de filtrar, se obtie-
ne una pasta toluénica de pigmento de ftalocianina que solo
5 contiene un 5 % de forma α , de alto rendimiento y estable a
la cristalización. Esta pasta es adecuada en tintas para gra-
bado y en pinturas con disolvente.

La velocidad de dispersión del pigmento obtenido
según este ejemplo en forma de pasta es netamente superior
10 a la del pigmento industrial correspondiente anterior.

EJEMPLO 8

En 300 partes de tricloroetileno se introducen
4 partes del estabilizante obtenido en el Ejemplo 2 de la
patente francesa 2.114.243 y después 96 partes de ftalociani-
15 na molida en forma mixta (75 % α + 25 % β) obtenida según
el Ejemplo 6. Se lleva la mezcla a ebullición y se mantiene
durante 2 horas a la temperatura de ebullición, con agita-
ción. Se introducen 600 partes de white-spirit (conteniendo
menos de 5% de aromáticos). Se destila el tricloroetileno y,
20 después de filtrar, se obtiene una pasta de pigmento de fta-
locianina de forma β que solo contiene un 15 % de forma α
en medio white-spirit, de alto rendimiento y estable a la cris-
talización. Esta pasta es adecuada para pinturas con disol-
vente.

25 La velocidad de dispersión del pigmento obtenido
según este ejemplo bajo forma de pasta es netamente superior
a la del pigmento industrial correspondiente anterior.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

30

REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

25

30

1. Un procedimiento de preparación de pigmento de ftalocianina de cobre estable a la cristalización por molienda de una ftalocianina de cobre bruta y adición de un compuesto estabilizante derivado de la ftalocianina, caracterizado porque la ftalocianina que sale de la operación de molienda posee un carácter no pigmentario o débilmente pigmentario comprobado por la evolución del producto bajo el efecto de la molienda que ha sido efectuada en ausencia de disolvente cristalizante y por tratarla con un disolvente cristalizante en presencia del compuesto estabilizante.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la molienda se efectúa en seco.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracterizado porque la molienda en seco de la ftalocianina bruta se efectúa sin substrato mineral.

4. Un procedimiento según cada una de las Reivindicaciones 2 o 3, caracterizado porque el compuesto estabilizante es uno de los compuesto definidos en las patentes francesas 2.114.243, 2.114.244 y 2.114.245, presentadas el 20 de Noviembre de 1970.

5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque como disolvente cristalizante se utiliza uno de los compuestos siguientes: benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenceno, anilina, piridina, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, hexametilfosforotriamida, morfolina, tricloroetileno acetato de butilo, una mezcla de estos disolventes entre sí, una solución acuosa o una emulsión acuosa de estos disolventes o una mezcla de uno o varios de estos disolventes con

1 disolventes no cristalizantes.

5 6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 5 , caracterizado porque la ftalocianina de cobre bruta se encuentra bajo una de las formas cristalográfica α . β , γ o ϵ o una mezcla de estas formas.

10 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque la concentración de ftalocianina molida es de 5 a 50 % y más especialmente de 10 a 40 % del peso del disolvente cristalizante.

15 8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque a la salida del tratamiento con el disolvente cristalizante, este último se el elimina totalmente o en parte.

20 9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PIGMENTO DE FTALOCIANINA DE COBRE.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecinueve páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 24 Marzo 1.975

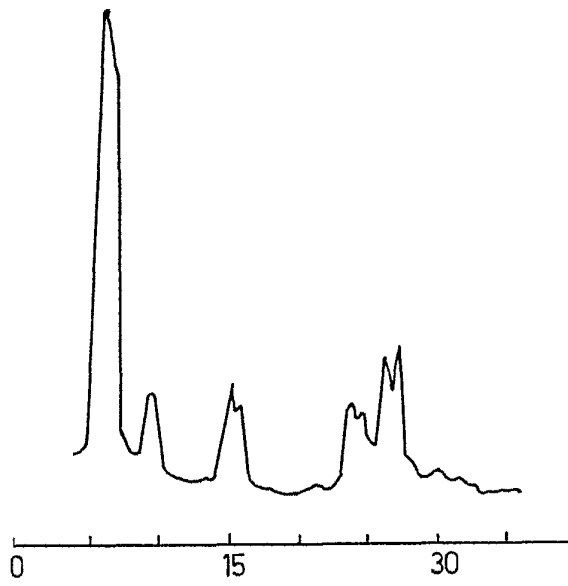
BERNARDO UNGRIA

P.P.



30

30



22-ABR. 1976

FIG. 1

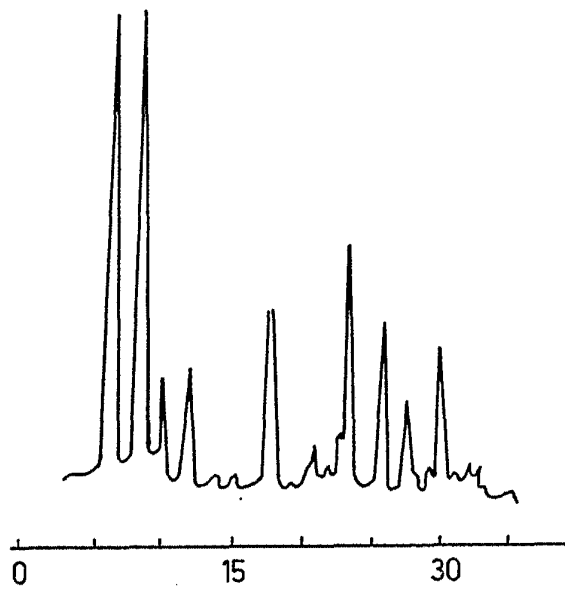


FIG. 2

ESCALA VARIABLE

Madrid, 24 de marzo de 1975

BERNARDO UNGRIA

p. p.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Bernardo Ungria', written over a diagonal line.

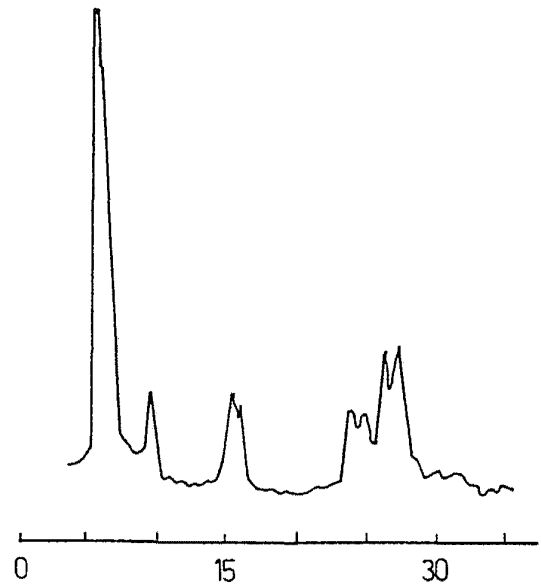


FIG. 3

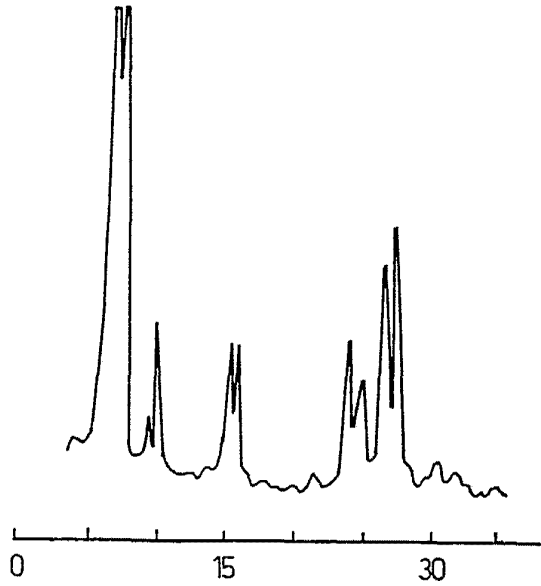


FIG. 4

ESCALA VARIABLE

Madrid, 24 de marzo de 1975
BERNARDO UNGRÍA
p. p.

22 ABR 1975

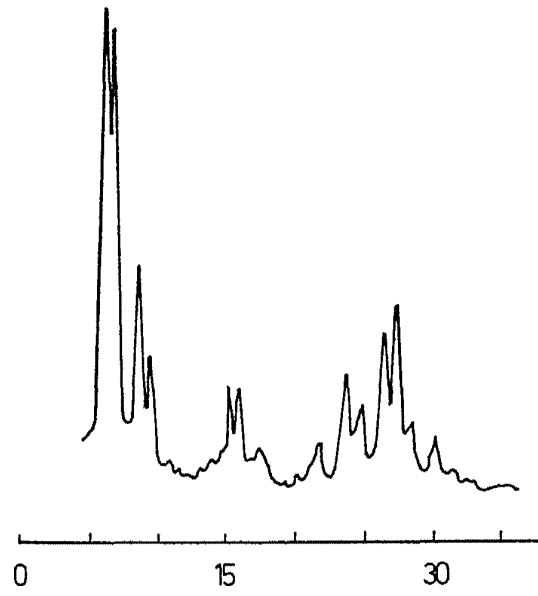


FIG. 5

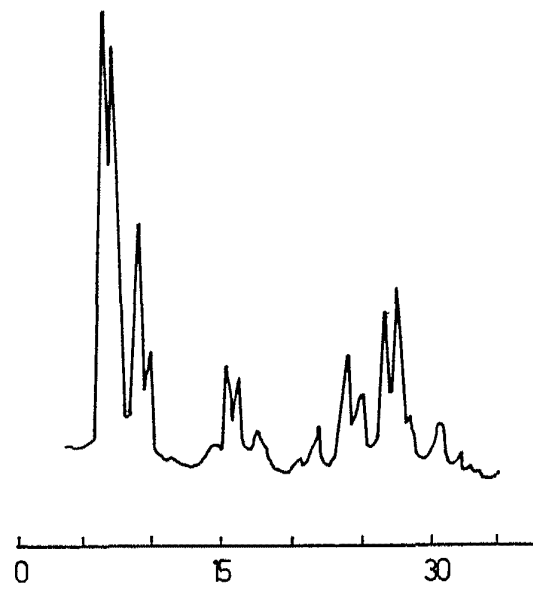


FIG. 6

ESCALA VARIABLE

Madrid, 24 de marzo de 1975

BERNARDO UNGRIA

p. p.

2 ABR 1975

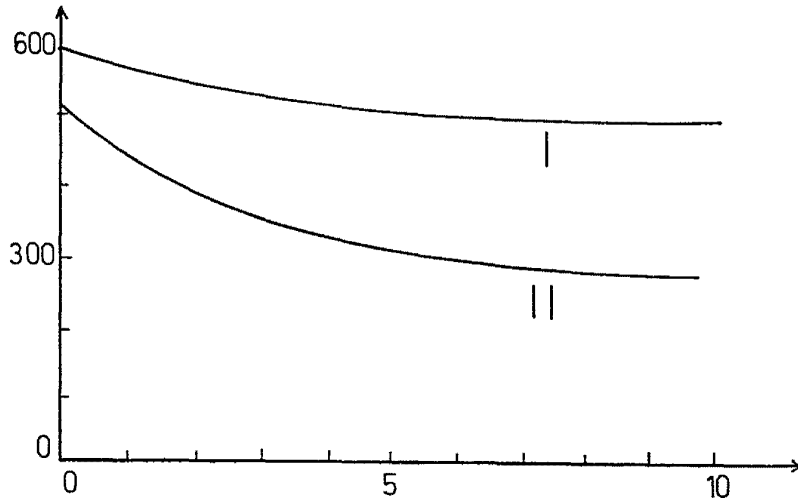


FIG. 7

ESCALA VARIABLE

Madrid, 24 de marzo de 1975

BERNARDO UNGRIA

P. P.